

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035885

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

C09D179/08  
C08L 79/08  
C09D 5/04  
C09D 5/34  
C09D 7/12  
// C08G 73/10  
H05K 3/00

(21)Application number : 09-192652

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1997

(72)Inventor : SAKATA TOICHI  
KAWAKAMI HIROYUKI  
HIRAI KEIZO  
NISHIZAWA HIROSHI

## (54) MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN PASTE AND ELECTRONIC PART USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin paste, having a low elastic modulus and a slight warpage, excellent in wet heat resistance, preservation stability, etc., and useful for electronic parts by dispersing organic and/or an inorganic fine particles in a modified polyamide-imide resin produced from a mixture of polybutadiene with a dimer acid, etc.

SOLUTION: This resin paste is obtained by reacting (A) an aromatic polyisocyanate with (B) a trivalent carboxylic acid derivative having an acid anhydride group, (C) a dicarboxylic acid of a polybutadiene or its hydrogenated substance and (D) a dimer acid in  $\gamma$ -polar solvent (especially a nitrogen free-based solvent or  $\gamma$ -butyrolactone) at (0.1/0.9) to (0.9/0.1) molar ratio of the component B/[the components (C+D)] and (0.9/0.1) to (0.1/0.9) molar ratio of the components C/D. The resultant resin paste has 4,000 25,000 number-average molecular weight and the thixotropy suitable for the screen printing.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35885

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D 179/08		C 0 9 D 179/08	B
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	C
C 0 9 D 5/04		C 0 9 D 5/04	
5/34		5/34	
7/12		7/12	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平9-192652	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997)7月17日	(72)発明者	坂田 洵一 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	川上 広幸 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	平井 圭三 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 穂高 哲夫 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこれを用いた電子部品

(57)【要約】

【課題】 低弾性率で反りが小さく、耐湿熱性、耐熱性、低吸湿性、低温硬化性、保存安定性、連続印刷性、版寿命付与性、環境安全性、経済性等に優れる変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこれを用いた電子部品を提供する。

【解決手段】 ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸及びダイマー酸の混合物を出発原料の酸成分として用いて得られる変性ポリアミドイミド樹脂に有機及び／又は無機の微粒子を分散させてなる、チキソトロピー性を有する変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこの変性ポリアミドイミド樹脂ペーストより得られる層間絶縁層、表面保護層、ソルダレジスト層又は接着層を有する電子部品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸及びダイマー酸の混合物を出発原料の酸成分として用いて得られる変性ポリアミドイミド樹脂に有機及び／又は無機の微粒子を分散させてなる、チキソトロピー性を有する変性ポリアミドイミド樹脂ペースト。

【請求項 2】 変性ポリアミドイミド樹脂が芳香族ポリイソシアネート (a)、酸無水物基を有する 3 価のカルボン酸の誘導体 (b)、ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸 (c) 及びダイマー酸 (d) を極性溶媒中で反応させて得られる数平均分子量が 4, 0 0 0 ~ 2 5, 0 0 0 の変性ポリアミドイミド樹脂である請求項 1 記載の変性ポリアミドイミド樹脂ペースト。

【請求項 3】 酸無水物基を有する 3 価のカルボン酸の誘導体 (b) とポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸 (c) 及びダイマー酸 (d) のモル比が (b) 成分 / (c + d) 成分が 0. 1 / 0. 9 ~ 0. 9 / 0. 1 であり、かつ、(c) 成分 / (d) 成分が 0. 9 / 0. 1 ~ 0. 1 / 0. 9 である請求項 2 記載の変性ポリアミドイミド樹脂ペースト。

【請求項 4】 極性溶媒が非含窒素系溶媒である請求項 2 又は 3 記載の変性ポリアミドイミド樹脂ペースト。

【請求項 5】 非含窒素系溶媒が γ-ブチロラクトンである請求項 4 記載の変性ポリアミドイミド樹脂ペースト。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストより得られる層間絶縁層、表面保護層、ソルダレジスト層又は接着層を有する電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スクリーン印刷に適したチキソトロピー性を有する変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこれを用いた電子部品に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】 通常、樹脂溶液は、それ自身ではチキソトロピー性をほとんど示さない。チキソトロピー性は等温状態においても変形のために見掛け粘度が一時的に低下する現象として定義され、例えば印刷時の高せん断速度下では粘度が一時的に低下して流動し、基材に転移後はだれたり流れたりしないことが要求されるスクリーン印刷用ペーストには必要不可欠な流動特性である。樹脂溶液にチキソトロピー性を付与するための一つの方法として樹脂溶液にフィラーとして有機又は無機の微粒子を分散させてペースト化することが知られている。

【0 0 0 3】 耐熱性をそれほど必要としない用途に使用される樹脂溶液としては、例えばロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂溶液があり、高度な耐熱性が要求される用途にはポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹

脂、溶媒可溶性のポリイミド樹脂等の樹脂溶液などが用いられている。

【0 0 0 4】 また、適度な耐熱性に加えて、耐薬品性、耐摩耗性、耐湿熱性、経済性が要求される用途にはポリアミドイミド樹脂の溶液が用いられている。

【0 0 0 5】 一方、近年の電子部品においては、基板の反りを小さくし、密着性を向上させるために、低温硬化性であって、かつ低弾性率の耐熱樹脂が強く求められている。上記したポリアミドイミド樹脂を低弾性率化するための変性剤としては、通常、ジメチルシロキサン結合を有するジアミンが用いられているが、この材料は非常に高価であること及び得られるポリアミドイミド樹脂の耐湿熱性、保存安定性を著しく低下させることなどの問題がある。

## 【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記した従来の技術の問題点を解消し、低弾性率で反りが小さく、耐湿熱性、耐熱性、低吸湿性、低温硬化性、保存安定性、連続印刷性、版寿命付与性、環境安全性、経済性等に優れた変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこれを用いた電子部品を提供することにある。

## 【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸すなわち、ポリブタジエンジカルボン酸又はその水素添加物ジカルボン酸) 及びダイマー酸の混合物を出発原料の酸成分として用いて得られる変性ポリアミドイミド樹脂に有機及び／又は無機の微粒子を分散させてなる、チキソトロピー性を有する変性ポリアミドイミド樹脂ペースト及びこれを用いて得られる層間絶縁層、表面保護層、ソルダレジスト層又は接着層を有する配線板、半導体素子などの電子部品に関する。

## 【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】 本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、上記のようにポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸及びダイマー酸の混合物を出発原料の酸成分として用いて得られる変性ポリアミドイミド樹脂と有機及び／又は無機の微粒子を必須成分とする。

【0 0 0 9】 上記変性ポリアミドイミド樹脂は、その製造方法に特に制限はなく、通常行われている方法、例えば、トリメリット酸無水物及びジカルボン酸とポリイソシアネート又はポリアミンを極性溶媒中で反応させる方法、ジイミドジカルボン酸及び必要に応じてテトラカルボン酸二無水物とポリイソシアネート又はポリアミンを極性溶媒中で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物及びジカルボン酸とポリアミドポリイソシアネート又はポリアミドポリアミンを極性溶媒中で反応させる方法などが用いられる。ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸及びダイマー酸は、これを上記出発原料

の酸成分として用いることによって変性ポリアミドイミド樹脂中に導入される。

【0010】本発明においては、特に、芳香族ポリイソシアネート(a)、酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体(b)、ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸(c)及びダイマー酸(d)を極性溶媒中で反応させて得られる数平均分子量が4,000~25,000の変性ポリアミドイミド樹脂が好ましく用いられる。

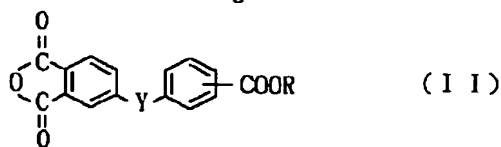
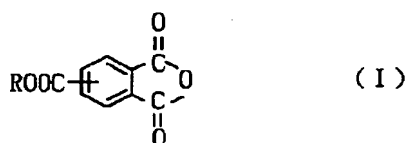
【0011】芳香族ポリイソシアネート(a)としては、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジイソシアネートジフェニル、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ナフタレン-2,6-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-[2,2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート、2,2'-ジメチル(又はジエチル)ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル(又はジエチル)ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、ポリフェニルメチルポリイソシアネート、例えばアニリンとフォルムアルデヒドとの縮合物をフォスゲン化したものなどが使用される。耐熱性、経済性等を考慮すると、好適にはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。これら芳香族ポリイソシアネートは目的に応じて単独又は混合して用いられる。

【0012】経日変化を避けるために適当なブロック剤でイソシアネート基を安定化した芳香族ポリイソシアネートを使用してもよい。

【0013】酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体(b)としては、例えば、一般式(I)及び(I I)で示す化合物を使用することができ、イソシアネート基又はアミノ基と反応する酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体であればよく、特に制限はない。

【0014】

【化1】



(ただし、両式中Rは水素、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基を示し、Yは-CH<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-又は-O-を示す。)

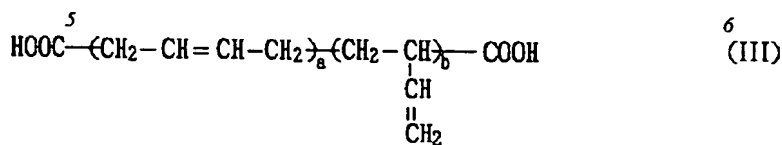
耐熱性、コスト面等を考慮すれば、トリメリット酸無水物が特に好ましい。これらの酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体は、目的に応じて単独又は混合して用いられる。

【0015】必要に応じて、この一部をピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ- [2,2,2]-オクト-7-エン-2:3:5:6-テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸等の芳香族ジカルボン酸などに置き換えてもよい。

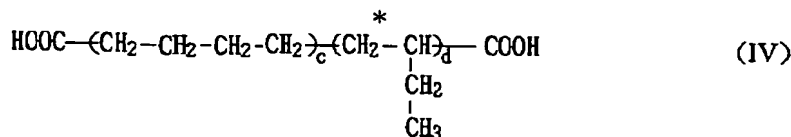
【0016】ポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸(c)としては、特に制限はなく、一般式(I I I)又は(I V)で表されるジカルボン酸(一般式(I I I)又は(I V)で表されるジカルボン酸において、ジカルボン主鎖の各構造単位はランダムに存在している場合も含んでいる。)などが好適に用いられる。

【0017】

【化2】



(式中、a 及び b はそれぞれ 0～80 の整数で、a + b は 1～80 であり、a / b の比は 1 / 0～0 / 1 である。)



(式中、c 及び d はそれぞれ 0～80 の整数で、c + d は 1～80 であり、c / d の比は 1 / 0～0 / 1 である。)

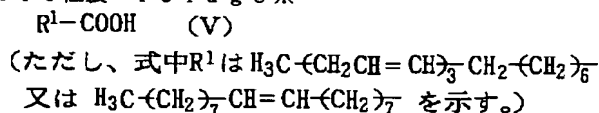
市販されているポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸としては、例えば日本曹達 (株) 製 Niss PB シリーズ (C-1000、CI-1000)、宇部興産 (株) 製 Hycar RLP シリーズ (CTB・2000X162、CTB・2000X156)、Thiokol 社製 HC-polymer シリーズ、General Tire 社製 Telage ※

※ n シリーズ、Phillips Petroleum 社製 Butaretz シリーズ等が挙げられる。これらは必要に応じて単独又は混合して用いられる。

【0018】本発明におけるダイマー酸 (d) としては、例えば、下記一般式 (V) で表される不飽和脂肪酸の重合によってつくられる 2 量体及びその水素化物を使用することができる。

【0019】

【化 3】



これらは単独でも組み合わせても使用することもできる。また、ダイマー酸は、通常、トリマー酸及びモノマー酸を少量含有しているが、そのまま変性ポリアミドイミド樹脂の原料として使用して特に問題は無い。

【0021】市販されているダイマー酸としては、ハリマ化成 (株) 製 ハリダイマーシリーズ、ヘンケル白水 (株) 製 Empol シリーズ (Empol 1008)、またこれらの水添加物等が挙げられる。

【0022】本発明における酸無水物基を有する 3 価のカルボン酸の誘導体 (b) とポリブタジエン又はその水素添加物のジカルボン酸 (c) 及びダイマー酸 (d) の (b) 成分 / [(c) + (d)] 成分 (モル比) は、0.1 / 0.9～0.9 / 0.1 とすることが好ましく、0.2 / 0.8～0.8 / 0.2 とすることがより好ましく、0.3 / 0.7～0.7 / 0.3 とすることが特に好ましい。この比が 0.1 / 0.9 未満では、耐熱性等の膜特性が低下する傾向があり、0.9 / 0.1 を超えると、低弾性率化が出来ず、耐湿熱性が低下し、反りが大きくなる傾向がある。

【0023】本発明における (c) 成分と (d) 成分のモル比は、0.1 / 0.9～0.9 / 0.1 とすることが好ましく、0.2 / 0.8～0.8 / 0.2 とすることがより好ましく、0.3 / 0.7～0.7 / 0.3 とすることが特に好ましい。この比が 0.1 / 0.9 未満

では、溶媒に対する樹脂の溶解性及びペーストの保存安定性が低下する傾向があり、0.9 / 0.1 を超えても溶媒に対する樹脂の溶解性及びペーストの保存安定性が低下する傾向がある。

【0024】本発明における変性ポリアミドイミド樹脂の出発原料である (a)～(d) 成分の使用割合は、カルボキシル基及び酸無水物基の合計に対するイソシアネート基の比率が、0.7～1.5 となるようにすることが好ましく、1.0 付近となるようにすることがより好ましい。0.7 未満又は 1.5 を超えると、樹脂の分子量を高くすることが困難となる傾向がある。

【0025】変性ポリアミドイミド樹脂の合成は、極性溶媒の存在下、遊離発生してくる炭酸ガスを反応系より除去しながら加熱縮合することにより行われる。反応温度は 80～250℃とすることが好ましく、100～200℃とすることがより好ましい。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択される。

【0026】極性溶媒としては例えば N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン、ビニルピロリドン、ピリジン等の含窒素系溶媒類、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、シクロヘキサノン、4-メチルシクロヘ

キサノン等の脂環式ケトン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、*m*-クロルフェノール、*p*-クロルフェノール類の塩素化芳香族系溶媒類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどが好ましく用いられる。

【0027】低吸湿性、高揮発性であり、連続印刷性、版寿命付与性、低温硬化性を付与できる点で非含窒素溶媒が好ましく、非含窒素系溶媒としては、変性ポリアミドイミド樹脂の溶解性、環境安全性、経済性の点でγ-ブチロラクトンが特に好ましく用いられる。

【0028】必要に応じて希釈溶媒として、例えば*n*-ヘキサン、オクタン、ドデカン、ISOPAR-E、ISOPAR-H、ISOPAR-K（以上、エッソ・スタンダード石油社製商品名、沸点範囲が40～300℃程度の石油系飽和脂肪族又は脂環族炭化水素）等の脂肪族又は脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、NISSEKI HISOL-100、NISSEKI HISOL-150（以上、日本石油化学社製商品名、沸点範囲が80～300℃程度の石油系芳香族炭化水素）等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチルエステル等のエステル類、メタノール、エタノール、ブタノール、オクチルアルコール等のアルコール類などが好ましく用いられる。これらの極性溶媒及び希釈溶媒は各々単独で又は二種以上で用いられる。

【0029】変性ポリアミドイミド樹脂は、保存安定性付与のため、合成終了後に、樹脂末端のイソシアネート基をアルコール類、ラクタム類、オキシム類等のブロック剤でブロックすることもできる。

【0030】変性ポリアミドイミド樹脂は、上記した極性溶媒で好ましくは5～40重量%に希釈して変性ポリアミドイミド樹脂溶液とされる。

【0031】このようにして得られた本発明の変性ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量（GPC法で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて算出）は、4,000～25,000とすることが好ましく、5,000～18,000とすることがより好ましく、5,000～12,000とすることが特に好ましい。数平均分子量が4,000未満では、フィルム性、機械的特性、粘度安定性が劣る傾向があり、25,000を超えると、非含窒素系極性溶媒に溶解しにくくなり、合成中に不溶化し易い。また、作業性、耐湿熱性が劣る傾向がある。

【0032】本発明で用いられる変性ポリアミドイミド樹脂には、その硬化性を向上させるために、エポキシ樹脂、安定化ポリイソシアネート化合物などの橋架け剤を添加することもできる。

【0033】エポキシ樹脂としては、例えば、油化シ

ルエポキシ（株）製 エピコート815、825、827、828、834、1001、1004、1007、1009等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製 エピコート152、154、日本化薬（株）製 EPPN-201、ダウケミカル社製

DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製 EOCN-102S、103S、104S等の*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製 Epon 1031S、チバガイギー社製 アラルダイト0163、ナガセ化成（株）製デナコールEX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製 エピコート604、東都化成（株）製 YH-434、三菱ガス化学（株）製 TETRAD-X、TETRAD-C、日本化薬（株）製 GAN、住友化学

（株）製 ELM-120等のアミン型エポキシ樹脂、チバガイギー社製 アラルダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、UCC社製 ERL4234、4299、4221、4206等の脂環式エポキシ樹脂などを使用することができ、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0034】エポキシ樹脂の添加方法としては、添加するエポキシ樹脂を予め変性ポリアミドイミド樹脂に含まれる溶媒と同一の溶媒に溶解してから添加してもよく、また、直接変性ポリアミドイミド樹脂に添加してもよい。

【0035】エポキシ樹脂の添加量は、変性ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、1～10重量部とすることが好ましい。この添加量が1重量部未満では硬化性の向上が不十分となる可能性があり、40重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0036】安定化ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、3-イソシアネートエチル-3,5,5-トリエチルシクロヘキシルイソシアネート、ジフェニルプロパングジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、3,3'-ジイソシアネートジプロピルエーテル、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート等のポリイソシアネート又は、その多量体をフェノール、キシレノール等のフェノール類、オキシム類、イミド類、メルカプタン類、アルコール類、ε-カプロラクトム、エチレンジイミン、α-ピロリドン、マ

ロン酸ジエチル、亜硫酸水素ナトリウム、ホウ酸などでブロック化したものなどが挙げられ、例えば、住友バイエルウレタン（株）製デスモジュール BL3175、APステープル、AP-12ステープル、CTステープル、BL1100、BL1190、BL1265、AP-2170ステープル、BL4165、TPLS-2759、デスマカップ11、12、クレラン UT、U1、U12、TPKL5-2668、TPLS-2727、デスマサーム 2170、2265、日立化成工業（株）製 WD 2502などを使用することができ、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0037】安定化ポリイソシアネート化合物の添加方法としては、添加する安定化ポリイソシアネート化合物を予め変性ポリアミドイミド樹脂に含まれる溶媒と同一の溶媒に溶解してから添加してもよく、また、直接変性ポリアミドイミド樹脂に添加してもよい。

【0038】安定化ポリイソシアネート化合物の添加量は、変性ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、0.1～40重量部とすることが好ましく、0.5～30重量部とすることがより好ましい。この添加量が0.1重量部未満では硬化性の向上が不十分となる可能性があり、40重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0039】本発明で用いられる変性ポリアミドイミド樹脂には、その密着性を向上させるために、必要に応じて、有機アルミニウム化合物、有機シラン化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニア化合物、金属錯体及びメラミン樹脂、フェノール樹脂類の熱硬化性樹脂、さらにイミダゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物等を添加することもできる。

【0040】本発明に用いられる有機の微粒子としては上記した変性ポリアミドイミド樹脂溶液中に分散してペーストを形成し、そのペーストにチキソトロピー性を付与できるものであればよく特に制限はない。このような有機の微粒子としては、アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子が好ましい。該耐熱性樹脂としては、耐熱性と機械特性の観点から好ましくはポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、又はポリアミド樹脂の微粒子が用いられる。

【0041】ポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物とを反応させて得ることができる。

【0042】芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカル

ボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリテート無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリテート無水物)、1, 2-(エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 9-

(ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12-(ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16-(ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 18-(オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)などがあり、これら2種以上を併用してもよい。

【0043】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物には、目的に応じて芳香族テトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物を芳香族テトラカルボン酸二無水物の50モル%を超えない範囲で用いることができる。このようなテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0044】芳香族ジアミン化合物としては、例えば、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3,

4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどがあり、これら2種以上を併用してもよい。

【0045】上記芳香族ジアミン化合物には、目的に応じて芳香族ジアミン化合物以外のジアミン化合物を芳香族ジアミン化合物の50モル%を超えない範囲で用いることができる。このようなジアミン化合物としては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0046】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と上記芳香族ジアミン化合物とは、ほぼ等モルで反応させることが膜特性の点で好ましい。

【0047】芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物の反応は、有機溶媒中で行う。有機溶媒としては、例えば、*N*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ヘプタラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコール(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テ



トラエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、テトラエチレングリコールモノメチル

（又はモノエチル）エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

【0048】これらは単独又は混合して用いられる。溶解性、低吸湿性、低温硬化性、環境安全性等を考慮するとラクトン類、エーテル類、ケトン類等を用いることが好ましい。

【0049】反応温度は80℃以下、好ましくは0～50℃で行う。反応が進行するにつれ反応液は徐々に増粘する。この場合、ポリアミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。このポリアミド酸を部分的にイミド化してもよく、これもポリアミド樹脂の前駆体に含まれる。

【0050】ポリアミド樹脂は、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環して得られる。脱水閉環は、120℃～250℃で熱処理する方法（熱イミド化）や脱水剤を用いて行う方法（化学イミド化）で行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。

【0051】脱水剤を用いて脱水閉環を行う方法は、脱水剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いるのが好ましい。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の脱水触媒を用いてもよい。脱水剤又は脱水触媒は、芳香族テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で用いることが好ましい。

【0052】ポリアミドイミド樹脂又はその前駆体は、前記ポリアミド又はその前駆体の製造において、芳香族テトラカルボン酸二無水物の代わりに、トリメリット酸無水物又はトリメリット酸無水物のクロライド等のトリメリット酸無水物誘導体などの3価のトリカルボン酸無水物又はその誘導体を使用することにより製造することができる。また、芳香族ジアミン化合物及びその他のジ

アミン化合物の代わりにアミノ基以外の残基がそのジアミン化合物に対応するジイソシアネート化合物を使用して製造することもできる。使用できるジイソシアネート化合物としては、前記芳香族ジアミン化合物又はその他のジアミン化合物とホスゲン又は塩化チオニルを反応させて得られるべきものがある。

【0053】ポリアミド樹脂は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、これらのジクロライド、酸無水物等の誘導体と前記した芳香族ジアミン化合物又はこれと他のジアミン化合物を反応させることにより製造することができる。

【0054】エステル結合を有する耐熱性樹脂としては、例えばポリエステル樹脂が挙げられ、ポリエステル樹脂としては、上記のテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、これらのジクロライド、酸無水物等の誘導体と、1,4-ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールF、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール化合物を反応させて得られるものがある。

【0055】また、ポリアミドイミド樹脂としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物とイソフタル酸ジヒドラジドを必須成分として含有する芳香族ジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂が好ましく用いられる。芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族ジアミン化合物としては前記のものが用いられる。イソフタル酸ジヒドラジドの芳香族ジアミン化合物中のモル比は1～100モル%とすることが好ましい。1モル%未満では変性ポリアミドイミド樹脂に対する耐溶解性が低下する傾向にあり、イソフタル酸ジヒドラジドの含有量が多いと本発明のペーストによって形成される層の耐湿性が低下する傾向にあるので10～80モル%がより好ましく、20～70モル%が特に好ましく用いられる。このポリアミドイミド樹脂は芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物との配合比、使用有機溶媒、合成法などを前記ポリアミド樹脂の合成と同様にして得ることができる。

【0056】トリメリット酸無水物及び必要に応じてジカルボン酸とポリイソシアネートを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂は、加熱することにより有機溶剤に不溶性になりやすく、このポリアミドイミド樹脂からなる有機の微粒子を使用することもできる。このポリアミドイミド樹脂の製造法については、前記した変性ポリアミドイミド樹脂の製造法と同様にして製造することができる。

【0057】微粒子化の方法としては、例えば、非水分散重合法（特公昭60-48531号公報、特開昭59-230018号公報）、沈澱重合法（特開昭59-108030号公報、特開昭60-221425号公報）、樹脂溶液から回収した粉末を機械粉碎する方法、樹脂溶液を貧触媒に加えながら高せん断下に微粒子化する

る方法、樹脂溶液の噴霧溶液を乾燥して微粒子を得る方法、溶剤又は樹脂溶液中で溶剤に対して溶解性の温度依存性を持つ樹脂を析出微粒子化する方法などがある。

【0058】有機の微粒子の熱分解温度は、好ましくは250℃以上であり、特に好ましくは350℃以上の耐熱性樹脂微粒子が用いられる。

【0059】有機の微粒子と無機の微粒子は、それぞれ必要に応じて2種以上用いられる。また、有機の微粒子と無機の微粒子とを混合して用いても構わない。

【0060】有機の微粒子、無機の微粒子は、平均粒子径が40μm以下のものが好ましく用いられる。スクリーン印刷される半導体チップ等の被着物へのダメージが少なく、かつイオン性不純物濃度を低くできる平均粒子径が20μm以下の前記アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子がより好ましく用いられる。好ましくは0.1~10μmのものが用いられる。

【0061】チキソトロピー性を有する本発明の樹脂ペーストにおいて、有機の微粒子は溶剤に不溶のものが使用されるが、全体としては、加熱乾燥前には耐熱性樹脂及び有機溶剤を含む均一層に対して有機の微粒子は不均一相として存在し、加熱乾燥後には耐熱性樹脂及び有機の微粒子を必須成分として含む均一相が形成するように配合したものが好ましく用いられる。

【0062】有機溶剤は、前記した変性ポリアミドイミド樹脂を溶解するものが使用される。有機の微粒子を使用する場合、前記した変性ポリアミドイミド樹脂及び有機の微粒子の両方が樹脂ペーストを加熱乾燥するときの温度でその有機溶剤に溶解する性質を有するものを使用することも好ましい。

【0063】また、加熱乾燥後には前記した変性ポリアミドイミド樹脂及び有機の微粒子を必須成分として含む均一相が形成されるようにするために、前記した変性ポリアミドイミド樹脂と有機の微粒子は相溶性を有するものを使用することが好ましい。具体的には、好ましくは耐熱性樹脂と有機の微粒子との溶解性パラメータの差が好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下である組合せのものが用いられる。ここで、溶解性パラメータは、Polym. Eng. Sci., Vol. 14の147~154頁に記載されているFedorsの方法に準じて計算される値〔単位：(MJ/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>〕である。このような有機の微粒子を用いた耐熱性樹脂組成物は、例えば特開平2-289646号公報、特開平4-248871号公報、特開平4-85379号公報に記載されているものを用いることもできる。ただし、耐熱性樹脂としては前記した変性ポリアミドイミド樹脂が使用される。

【0064】本発明で用いられる無機の微粒子としては、上記した変性ポリアミドイミド樹脂溶液中に分散してペーストを形成し、そのペーストにチキソトロピー性

を付与できるものであればよく特に制限はない。このような無機の微粒子としては、例えば、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、チタニア(TiO<sub>2</sub>)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、窒化硅素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、チタン酸バリウム(BaO・TiO<sub>2</sub>)、炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)、チタン酸鉛(PbO・TiO<sub>2</sub>)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、スピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)、コーディエライト(2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)、タルク(3MgO・4SiO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O)、チタン酸アルミニウム(TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、イットリア含有ジルコニア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)、硅酸バリウム(BaO・8SiO<sub>2</sub>)等が挙げられる。

【0065】本発明における有機及び／又は無機の微粒子としては、平均粒子径10μm以下、最大粒子径20μm以下の粒子特性をもつものが好ましく用いられる。平均粒子径が10μmを超えるとチキソトロピー係数が1.5以上のペーストが得られにくくなり、最大粒子径が20μmを超えると塗膜の外観、密着性が不十分となる傾向がある。

【0066】本発明における有機及び／又は無機の微粒子の使用量は、変性ポリアミドイミド樹脂ペーストに対して1~80重量%の範囲とすることが好ましい。1重量%未満であるとチキソトロピー係数が1.5以上のペーストが得られにくくなり、80重量%を超えるとペーストの流動性が損われる傾向がある。特に2~40重量%とすることが好ましい。

【0067】本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを半導体のオーバーコート材に用いる場合は、ペースト中のα線源物質の含有量が多いほど、α線によるメモリー素子などの誤作動が起こり易いので、有機及び／又は無機の微粒子としては、α線源物質であるウラン、トリウムの含有量が少ないものが好ましく用いられる。ウラン、トリウムの含有量としては、ペースト中で5ppb以下、望ましくは1ppb以下、さらに望ましくは0.1ppb以下に抑えることが好ましい。

【0068】本発明における変性ポリアミドイミド樹脂ペーストはチキソトロピー係数を1.5以上とすることが好ましい。1.5未満であれば印刷したペーストが基材に転移後、だれたり流れたりせずに実用上十分なパターン精度を示すような印刷性が付与されない。ここで、ペーストのチキソトロピー係数(TI値)はE型粘度計(東京計器社製、EHD-U型)を用いて、試料量0.4g、測定温度25℃で測定した、回数1rpmと10rpmのペーストのみかけ粘度、η<sub>1</sub>とη<sub>10</sub>の比η<sub>1</sub>/η<sub>10</sub>として表わされる。

【0069】変性ポリアミドイミド樹脂の溶液に有機及び／又は無機の微粒子を分散させる方法としては通常、

塗料分野で行われているロール練り、ミキサー混合などが適用され、十分な分散が行われる方法であれば特に制限はない。三本ロールによる複数回の混練が最も好ましい。

【0070】本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、粘度が10～1000 Pa・s、チキソトロピー係数(TI値)が1.5～10の範囲のものが好ましく、粘度が20～700 Pa・s、TI値が2.0～8.0の範囲のものが特に好ましく用いられる。

【0071】本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、これを用いた層間絶縁層、表面保護層、ソルダーレジスト層、接着層を有する配線板、半導体素子などの電子部品を提供できる。

【0072】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、特性試験を以下の方法で行った。

【0073】(1) ガラス転移温度

得られた変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストをガラス板上に塗布し、90℃で480秒間乾燥した後、空気雰囲気下160℃で60分間加熱して得た塗膜(膜厚:30μm)について、セイコー電子(株)製TMA-120で測定した。

【0074】(2) 弾性率

ガラス板上に変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストを塗布し、90℃で480秒間乾燥した後、空気雰囲気下160℃で60分間加熱して得た塗膜(膜厚:30μm)について、万能試験機(オリエンテック社製 テンシロンUCT-5T型)を使用して下記条件で引張試験し、引張弾性率を測定した。

測定温度:23℃

引張速度:5mm/min

(3) 反り量

35μm厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント基板(ニッカン工業(株)製 F30VC125RC11)の銅面上に変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストを塗布乾燥し、膜厚20μm、印刷面37×37mmの印刷パターンを形成させた。これを160℃、60分の乾燥を行った後、50×50mm角に切断した試料の最大反り高さを反り量として測定した。

【0075】(4) 耐湿熱性

銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL E-67)の表面をバフ及びスクラブ機械研磨した後、変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストを塗布した。90℃で480秒間乾燥した後、空気雰囲気下160℃で60分間加熱して得た塗膜(膜厚:30μm)について、プレッシャークッカーテスト

(PCT、条件:121℃、2.0265×10<sup>5</sup>Pa、500時間)を行った後の基盤目試験で評価した。

【0076】なお、基盤目試験は、カッタナイフで1mmで100個のます目ができるように基盤目上に傷をつけ、これをJIS規格(JIS-K5400)に準じてセロテープで剥離し、100個のます目に対して、残存した目の個数で表した。

【0077】(5) 連続印刷性

変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストを印刷機のスクリーンマスク上で0.5時間印刷を繰返した時のペーストの粘度、外観変化の状態を目視で評価した。

【0078】評価基準

○:印刷中に粘度及び外観変化がほとんどなく連続印刷性に優れる。

△:印刷中に吸湿によりペーストの粘度が増加する。

×:印刷中に吸湿によりペーストが白濁化又は固化する。

【0079】(6) 保存安定性

変性ポリアミドイミド樹脂ペースト又はポリアミドイミド樹脂ペーストを23℃で静置した状態で保存し、経過日数と粘度の関係を調べた。

【0080】評価基準

○:経過50日まで粘度変化が小さい。

×:経過日数と共に粘度変化が大きく固化、ゲル化する。

【0081】比較例1

(1) ポリアミドイミド樹脂の合成

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた3リットルの四口フラスコにN-メチルピロリドン97.9g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート252.8g(1.01モル)及び無水トリメリット酸192g(1.00モル)を仕込み、140℃まで昇温した。約4時間反応させ、数平均分子量21,000(GPC法:ポリスチレン換算値)のポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。このワニスの不揮発分は30重量%であった。

【0082】(2) ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)のポリアミドイミド樹脂ワニス1190gに、アエロジル380(日本アエロジル社製商品名、平均粒子径0.2μm以下、シリカ微粒子)63gを加え、まず乳鉢で粗混練し、次いで高速3本ロールを用いて3回混練を繰返して本混練を行い、均一にシリカ微粒子が分散したポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストを12時間静置後、E型粘度計(トキメック社製 EHD型)で、25℃の粘度を測定した。この時の粘度は100 Pa・s、TI値は、3.2であった。

【0083】比較例2

(1) ポリアミドイミド樹脂の合成

比較例1、(1)と同様のフラスコにγ-ブチロラクトン896g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート152.7g(0.6モル)、トリレンジイソシアネート69.6g(0.4モル)及び無水トリメリット酸192g(1.0モル)を仕込み、175℃まで昇温した。約6時間反応させ、数平均分子量22,000(GPC法、ポリスチレン換算値)のポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。このワニスの不揮発分は、30重量%であった。

#### 【0084】(2)ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)のポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、(2)と同様の混練を行い、ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度、TI値は、それぞれ、1200ポイズ、3.5であった。

#### 【0085】比較例2

##### (1)ポリアミドイミド樹脂の合成

比較例1、(1)と同様のフラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート150g(0.60モル)、無水トリメリット酸57.6g(0.3モル)、Empol 1008(ヘンケル白水(株)製商品名、ダイマー酸(リノレン酸の二量体))171g(0.3モル)及びγ-ブチロラクトン703gを仕込み、160℃まで昇温したのち、3時間反応させて、数平均分子量20,500の樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンで希釈し、不揮発分30重量%のポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

#### 【0086】(2)ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)のポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、(2)と同様の混練を行い、ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペースト及び(1)のポリアミドイミド樹脂は、2日間室温放置で固化した。ただし合成直径のペーストの粘度は120Pa・s、TI値は3.0であった。

#### 【0087】比較例3

##### (1)ポリアミドイミド樹脂の合成

比較例1、(1)と同様のフラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート150g(0.6モル)、無水トリメリット酸57.6g(0.3モル)、NissoPB C-1000 579.3g(0.3モル)及びγ-ブチロラクトン1461gを仕込み、150℃まで昇温した後、4時間反応させて、数平均分子量17,000の樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンで希釈し、不揮発分30重量%のポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

#### 【0088】(2)ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)のポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、(2)と同様の混練を行い、ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このポリアミドイミド樹脂ペーストは、10日間室温放置でゴム状となり、流動性を失った。なお、初期のペーストの粘度は180Pa・s、TI値は3.2であった。

#### 【0089】実施例1

##### (1)変性ポリアミドイミド樹脂の合成

10 攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた3リットルの四つ口フラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(a)125g(0.5モル)、無水トリメリット酸(b)48g(0.25モル)、NissoPB C-1000(c)(日本曹達(株)製商品名)193.1g(0.1モル)、Empol 1008(ヘンケル白水(株)製商品名、ダイマー酸(d)(リノレン酸の二量体))85.5g(0.15モル)及びγ-ブチロラクトン838.5gを仕込み、160℃まで昇温した後、1.5時間反応させて、数平均分子量が11,000の樹脂を得た。得られた樹脂を、シクロヘキサノンで希釈し、不揮発分30重量%の変性ポリアミドイミド樹脂のワニスを得た。

#### 【0090】(2)変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)の変性ポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、

(2)と同様の混練を行い、変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度は200Pa・s、TI値は3.5であった。

#### 【0091】実施例2

##### (1)変性ポリアミドイミド樹脂の合成

実施例1において反応時間を2時間から4時間にした以外は全く同様の操作を行い、数平均分子量20,000、不揮発分30重量%の変性ポリアミドイミド樹脂のワニスを得た。

#### 【0092】(2)変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)のポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、(2)と同様の混練を行い、変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度は280Pa・s、TI値は3.8であった。

#### 【0093】実施例3

##### (1)変性ポリアミドイミド樹脂の合成

実施例1において反応時間を2時間から6時間にした以外は全く同様の操作を行い、数平均分子量21,000、不揮発分30重量%の変性ポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

#### 【0094】(2)変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)の変性ポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子59.0gを加えて、比較例1、

(2)と同様の混練を行い、変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度は330Pa・s、TI値は、6.5であった。

#### 【0095】実施例4

(1)変性ポリアミドイミド樹脂の合成

実施例1と同様のフラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(a)125g(0.5モル)、無水トリメリット酸(b)48g(0.25モル)、NissopBC-1000(c)(日本曹達(株)製商品名)239.6g(0.15モル)、Empol1008(d)(ヘンケル白水(株)製商品名、ダイマー酸(リノレン酸の二量体))57g(0.10モル)及びγ-ブチロラクトン965gを仕込み、160℃まで昇温した後、2時間反応させて、数平均分子量が10,100の樹脂を得た。得られた樹脂を、シクロヘキサノンで希釈し、不揮発分30重量%の変性ポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

【0096】(2)変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)の変性ポリアミドイミド樹脂ワニス1087gにシリカ微粒子57.6gを加えて、比較例1、

(2)と同様の混練を行い、変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度は280Pa・s、TI値は3.2であった。

#### 【0097】実施例5

(1)変性ポリアミドイミド樹脂の合成

実施例1(1)において反応時間を2時間から3時間にした以外は実施例1と全く同様の操作を行い、数平均分子量15,000、不揮発分30重量%の変性ポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

【0098】(2)非水分散重合法を用いた樹脂微粒子の調製

(イ)分散安定剤の合成

温度計、かきまぜ機、球管冷却器をつけた四つ口フラスコにISOPAR-H(エッソスタンダード石油(株)商品名)185.7g、ラウリルメタクリレート106.8g及びメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル6.1gを入れ、100℃に昇温した。窒素ガスを通しながら、あらかじめ調製したラウリルメタクリレート106.9g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル24.5g、過酸化ベンゾイルペースト(過酸化ベンゾイルの含量50重量%)2.4gの混合物を攪拌しながら2時間かけて滴下した。引き続き100℃で1時間保温後1

40℃に昇温し同温度で4時間反応させた。この分散安定剤溶液は170℃で2時間乾燥した時の不揮発分が55重量%であり、分散安定剤の数平均分子量は67,000であった。

【0099】(ロ)ポリアミドイミド樹脂微粒子の調製  
温度計、かきまぜ機、球管冷却器をつけた500ml四つ口フラスコに窒素ガスを通しながら、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート35.1g、MR-100(日本ポリウレタン工業(株)製、芳香族ポリイソシアネート)16.3g、上記(イ)で得た分散安定剤溶液(不揮発分40重量%)19g、ISOPAR-H150g、N-メチルピロリドン9.0gを入れ、380rpmで攪拌しながら100℃に昇温した。次いで、あらかじめ微粉末化したトリメリット酸無水物38.5gを添加し、100℃で1時間、115℃で1時間、125℃で1時間、更に140℃で1時間反応させ、最後に170℃に昇温して2時間反応を進めた。連続相のISOPAR-H中に分散した褐色のポリアミドイミド樹脂の微粒子を得たので、これを濾過によって回収し、更に水及びメタノールで煮沸後濾別したものを減圧下、60℃で5時間乾燥させた。このポリアミドイミド樹脂微粒子の形状は球形、非多孔性であった。赤外吸収スペクトルには1780cm<sup>-1</sup>にイミド結合、1650cm<sup>-1</sup>と1540cm<sup>-1</sup>にアミド結合の吸収が認められた。このポリアミドイミド樹脂微粒子の平均粒子径(コールターエレクトロニクス社製、TA-11型により測定)は約3μm、最大粒子径は40μm以下であった。

【0100】(3)変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの調製

上記(1)で得られた変性ポリアミドイミド樹脂ワニス1087gに上記の(2)で得られたポリアミドイミド樹脂微粒子96.7gを加えたこと以外、比較例1の(2)と同様の方法で変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。このペーストの粘度、TI値はそれぞれ300Pa・s及び3.5であった。

【0101】上記の比較例、実施例で得られたポリアミドイミド樹脂ペースト及び変性ポリアミドイミド樹脂ペーストの性能を調べ、結果を表1に示した。

【0102】表1から明らかなように、本発明の変性ポリアミドイミド樹脂のペーストは、低温硬化性、耐熱性、低反り性、耐湿熱性、連続印刷性及び保存安定性が良好である。また、これを用いて、上記の特長をもつ電子部部品が得られる。

【0103】

【表1】

23

24

項目	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
樹脂組成 (モル比)	(b) / [(c) + (d)]	0.5 / 0.5	0.5 / 0.5	0.5 / 0.5	0.5 / 0.5	1.0 / 0	0.5 / 0.5	0.5 / 0.5
	(c) / (d)	0.4 / 0.6	0.4 / 0.6	0.4 / 0.6	0.6 / 0.4	0	0 / 1.0	1.0 / 0
極性溶媒	γ-ブチロ ラクトン	γ-ブチロ ラクトン	γ-ブチロ ラクトン	γ-ブチロ ラクトン	γ-ブチロ ラクトン	N-メチルピ ロリドン	γ-ブチロ ラクトン	γ-ブチロ ラクトン
数平均分子量	11,000	20,000	22,000	15,000	15,000	21,000	20,500	17,000
粘度 (Pa・s)	200	280	330	280	300	100	120	180
TI 値	3.5	3.8	6.5	3.2	3.5	3.2	3.0	3.2
ガラス転移温度(°C)	193	195	195	190	193	200	150	65
弾性率 (GPa)	0.60	0.65	0.66	0.61	0.61	2.26	0.72	0.58
反り量 (mm)	0	0	0	0	0	>20 (カ-M)	0	0
耐湿熱性	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	0	100 / 100	100 / 100
連続印刷性	○	○	○	○	○	×	△	△
保存安定性	○	○	○	○	○	○	×	×

## 【0104】

【発明の効果】本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、低吸湿性、耐湿熱性、低弾性、低反り性、機械特性及びスクリーン印刷によるパターン形成性に優れる。

【0105】本発明の他の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、上記特性に優れる上に、より保存安定性、機械特性及び耐熱性に優れる。

【0106】本発明の他の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストは、上記特性に優れる上に、低温硬化性、連続印刷性、版寿命付与性及び保存安定性に優れる。

【0107】本発明の変性ポリアミドイミド樹脂ペーストを用いた電子部品は、低弾性、低反り性、耐熱性、耐湿熱性、経済性及び高解像性に優れた層間絶縁層、表面保護層、ソルダレジスト層又は接着層を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

Z

// C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

H 0 5 K 3/00

H 0 5 K 3/00

F

(72) 発明者 西澤 ▲広▼

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内